

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-166065

(43)Date of publication of application : 22.06.1999

1)Int.Cl.

C08J 9/12
C08J 9/12
B60J 5/08
C08J 9/02
C09K 3/10
F16J 15/10
// B60R 13/06

1)Application number : 09-333939

(71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

2)Date of filing : 04.12.1997

(72)Inventor : YAMANO KENICHI
IWAI TAKEO
IOKURA YOSHIYUKI

4) PRODUCTION OF FOAMED SEAL MEMBER

7)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a foamed seal member capable of being produced in simple process without requiring a coating process and a drying process, capable of being recycled and used, and having excellent lubricity and abrasion resistance on the surface of the foamed seal member suitable for especially an automotive weather strip or an automotive trunk seal.

SOLUTION: This method for producing a foamed seal member by foaming a thermoplastic elastomer includes a process for heating process for thermally melting a thermoplastic elastomer, a mixing process for adding and mixing the aqueous dispersion of a silicon compound to the melted thermoplastic elastomer under pressurization to produce the foamed mixture, and a foaming process for releasing and foaming the foamed mixture in the atmospheric pressure.

1. A method of producing a foamed sealing material by foaming a thermoplastic elastomer, comprising: a heating step of heating and melting the thermoplastic elastomer, a mixing step of adding and mixing an aqueous silicone compound dispersion to and with the molten thermoplastic elastomer under pressure and thus, forming a foamable mixture, and a foaming step of foaming the foamable mixture by bringing it under atmospheric pressure.

2. The method of producing a foamed sealing material according to Claim 1, wherein said thermoplastic elastomer is a mixture of a crystalline polyolefin and a rubber material at a crystalline polyolefin/rubber material ratio by weight in the range of 10/90 to 90/10.

3. The method of producing a foamed sealing material according to Claim 1 or 2, wherein said aqueous silicone compound dispersion contains a silicone compound at 20 to 50 wt% and the amount of the aqueous silicone compound dispersion added compared to the thermoplastic elastomer is 0.5 to 20 wt%.

4. The method of producing a foamed sealing material according to Claim 2 or 3, wherein said rubber material is crosslinked at least partially.

[Means for Solving the Problems]

The invention

according to Claim 1 of the present application is a method of producing a foamed sealing material by foaming a thermoplastic elastomer, comprising: a heating step of heating and melting the thermoplastic elastomer, a mixing step of adding and mixing an aqueous silicone compound dispersion to and with the molten thermoplastic elastomer under pressure and thus, forming a foamable mixture, and a foaming step of foaming the foamable mixture by bringing it under atmospheric pressure.

[0013]

[Embodiments of the Invention] The raw materials used in the present invention include the followings:

(1) Crystalline polyolefin

The crystalline polyolefin used in the present invention is a homopolymer of an α -olefin having 1 to 4 carbon atoms or a copolymer of two or more of the monomers. Examples of the α -olefins having 1 to 4 carbon atoms include ethylene, propylene, 1-butene, and isobutene.

[0014] (2) Rubber material

Examples of the rubber materials used in the present invention include, but are not limited to, the followings:

diene rubbers: nitrile rubber (NBR), styrene butadiene rubber (SBR), isoprene rubber (IR), chloroprene rubber (CR), ethylene propylene diene rubber (EPDM), natural rubber (NR), and the like.

olefinic rubbers: ethylene propylene rubber (EPR), butyl rubber (IIR) and the like.

halogenated butyl rubbers: brominated butyl rubber (Br-IIR) and the like.

other polyurethane rubbers, acrylic rubbers, fluorine rubbers, silicone rubbers, chlorosulfonated polyethylene, and the like.

The rubber materials exemplified above are used alone or as a mixture of two or more materials. In particular, use of one or more materials selected from IIR, EPDM, EPR, NBR, Br-IIR, and NR is favorable.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-166065

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I		
C 0 8 J 9/12	C E S	C 0 8 J 9/12	C E S	
	C E Q		C E Q	
B 6 0 J 5/08		9/02	C F H	
C 0 8 J 9/02	C F H	C 0 9 K 3/10	C	
C 0 9 K 3/10		F 1 6 J 15/10	Y	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-333939

(22) 出願日 平成9年(1997)12月4日

(71) 出願人 000003148

東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

(72) 発明者 山野 健一

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 岩井 武夫

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 五百蔵 吉幸

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 尾崎 雄三

(54) 【発明の名称】 発泡シール部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗装工程や乾燥工程を必要とせず、簡単な工程で製造でき、使用後の材料は再利用が可能である表面が潤滑性の耐摩耗性の優れたシール部材、特に自動車用ウェザーストリップやトランクシールに好適な発泡シール部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の熱可塑性エラストマーを発泡させてシール部材を製造する発泡シール部材の製造方法は、前記熱可塑性エラストマーを加熱溶融させる加熱工程、溶融された前記熱可塑性エラストマーにシリコン化合物水分散体を加圧下に添加混合して発泡混合物とする混合工程、及び前記発泡混合物を大気圧に開放して発泡させ、発泡体を得る発泡工程を備えたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性エラストマーを発泡させてシール部材を製造する発泡シール部材の製造方法であって、前記熱可塑性エラストマーを加熱熔融させる加熱工程、熔融された前記熱可塑性エラストマーにシリコン化合物水分散体を加圧下に添加混合して発泡混合物とする混合工程、及び前記発泡混合物を大気圧に開放して発泡させ、発泡体を得る発泡工程を備えた発泡シール部材の製造方法。

【請求項2】 前記熱可塑性エラストマーは結晶性ポリオレフィンとゴム材料が、結晶性ポリオレフィン／ゴム材料の重量比が10／90～90／10の範囲にて混合されたものである請求項1記載の発泡シール部材の製造方法。

【請求項3】 前記シリコン化合物水分散体はシリコン化合物を20～50重量％含有するものであり、前記シリコン化合物水分散体の前記熱可塑性エラストマーに対する添加量が0.5～20重量％である請求項1又は2記載の発泡シール部材の製造方法。

【請求項4】 前記ゴム材料は少なくとも部分的に架橋したものである請求項2又は3に記載の発泡シール部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は自動車のウェザーストリップやトランクシール等の摩擦力を繰り返し受ける部位に使用される発泡シール部材、特に熱可塑性エラストマーの発泡体により構成される発泡シール部材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 上記のウェザーストリップやトランクシール等のに使用されるシール部材は、摩擦力を繰り返し受けるために表面が摩耗し、シール効果が低下するという問題を起こす可能性を有するものである。かかる摩耗防止のための技術として、以下のものが公知である。

(1) EPDMゴムのような通常のウェザーストリップに材料にシリコンを含む塗料を塗布する技術（特開平8-319458号公報）。

(2) 硬化性ポリウレタン樹脂にポリオルガノシロキサンを添加する塗料（特開平8-225670号公報）

(3) ウェザーストリップ等の表面に使用する表皮材料であって、ポリオルガノシロキサンを配合した材料（特開平9-176408号公報）

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平8-319458号公報、及び特開平8-225670号公報記載の技術は塗装工程、乾燥工程を必要とするものであり、コスト的要請などから簡単な工程で製造されるものが望まれる。

【0004】 また、特開平9-176408号公報記載

の材料は、非発泡体であり、表皮材料として使用するため、ウェザーストリップ等を押出機により成形する場合には表皮を押し出す装置と本体を押し出す装置の、2台の装置及び2種の材料を別個に必要とする。

【0005】 本発明の目的は、塗装のように塗装工程や乾燥工程を必要とせず、簡単な工程で製造でき、使用後の材料は再利用が可能である耐摩耗性の優れた発泡シール部材の製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本願明請求項1記載の発明は、熱可塑性エラストマーを発泡させてシール部材を製造する発泡シール部材の製造方法であって、前記熱可塑性エラストマーを加熱熔融させる加熱工程、熔融された前記熱可塑性エラストマーにシリコン化合物水分散体を加圧下に添加混合して発泡混合物とする混合工程、及び前記発泡混合物を大気圧に開放して発泡させ、発泡体を得る発泡工程を備えたことを特徴とする製造方法である。

【0007】 このような構成により、表面に潤滑層を有する熱可塑性樹脂をベースとした発泡シール部材が得られる。前記潤滑層はシリコン化合物のブリーディングにより形成されるため、摺動により磨滅することがなく、シール部材の摩擦係数を低く維持することができ、シール部材の摩耗が防止される。また、シール部材の成形時にシリコン化合物と水を同時に加えることができるため、別途塗装工程を設ける必要がなく、簡単な工程でシール部材を製造することができる。さらに熱可塑性エラストマーを使用するものであるために、優れたシール性能が得られるとともに使用後のシール部材は再利用することも容易である。

【0008】 シリコン化合物とは、ポリオルガノシロキサン、特にポリジメチルシロキサン構造を主要な骨格とする化合物であり、必要に応じて他の官能基や重合体骨格が結合される。このシリコン化合物の水分散体は必要に応じて適切な界面活性剤を使用して水に分散される。シリコン化合物を水分散液にて添加することにより、ポリオルガノシロキサンと水を別々に添加する2つの工程もしくは供給装置を設ける必要が無く、簡単な工程とすることができ、またポリオルガノシロキサンは微粒子状で水に分散されており、熔融状態の熱可塑性エラストマーへの均一な分散が容易に行えるという利点も有する。

【0009】 前記熱可塑性エラストマーは結晶性ポリオレフィンとゴム材料が、結晶性ポリオレフィン／ゴム材料の重量比が10／90～90／10の範囲にて混合されたものであることが好適である。結晶性ポリオレフィンは本発明の発泡シール部材に高い引張り強さ等の物理特性を与え、ゴム材料は柔軟性を与えるものである。結晶性ポリオレフィン／ゴム材料の重量比が10／90未満、即ち結晶性ポリオレフィンの比率が少なくなりすぎ

ると物理的強度が十分でなくなり、90/10を越えると、即ちゴム材料が少なくなりすぎると柔軟性が十分発揮されなくなる。上記の重量比は15/85~35/65の範囲、即ち、ゴム材料成分が多い範囲が柔軟性、可撓性の点でより好ましい。

【0010】前記シリコン化合物水分散体はシリコン化合物を20~50重量%含有するものであり、前記シリコン化合物水分散体は前記熱可塑性エラストマーに対して0.5~20重量%添加されることが好ましい。

【0011】シリコン化合物水分散体中のシリコン化合物の濃度が20重量%未満の場合には所望の発泡率を得るために十分な水を添加しようとするシリコン化合物の添加量が少なくなりすぎ、50重量%を越えると潤滑効果発揮のために必要なシリコン化合物を添加しようとする発泡剤である水の量が少なくなりすぎる。シリコン化合物と水の添加量がバランスよく添加されるのは上記の範囲の濃度の水分散体が0.5~20重量%添加される場合である。

【0012】前記ゴム材料は少なくとも部分的に架橋したものであることが、シール部材のクリープ特性が改善されるため好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に使用する原材料は以下の通りである。

(1) 結晶性ポリオレフィン

本発明において使用する結晶性ポリオレフィンは炭素数が1~4の α -オレフィンの単独重合体もしくは2種以上の単量体の共重合体である。炭素数が1~4の α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンである。

【0014】(2) ゴム材料

本発明において使用するゴム材料としては下記のものゝ例示でき、特に限定されことなく使用できる。

・ジエン系ゴム：ニトリルゴム(NBR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、イソブレンゴム(IR)、クロロブレンゴム(CR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、天然ゴム(NR)等。

・オレフィン系ゴム：エチレンプロピレンゴム(EPR)、ブチルゴム(IIR)等。

・臭素化ブチルゴム(Br-IIR)等のハロゲン化ブチルゴム。

・その他ポリウレタンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、クロルスルホン化ポリエチレン等。上記に例示のゴム材料は単独でもしくは2種以上が混合されて使用される。特にIIR、EPDM、EPR、NBR、Br-IIR、NRから選択される1種以上の使用が好適である。

【0015】上記の結晶性ポリオレフィンとゴム材料は均一に相溶していても良いが、一方が微粒子状にて分散した、いわゆる「海・島」構造となっていることも好ま

しい態様である。特にゴム材料が島となっていることが好ましい。

【0016】本発明のゴム材料には、必要に応じて各種の添加剤を添加、混合することも好ましい態様である。かかる添加剤としては、酸化防止剤、ワックス、着色剤、充填剤、可塑剤やプロセスオイル等の軟化剤、粘着付与剤等が例示される。

【0017】上記の充填剤としては以下のものが例示される。

・粉体：アルミニウム粉末等の金属粉、ケイ砂、ハードクレイ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機粉末、デンプンやポリスチレン粉末等の有機粉末。

・短繊維：ガラス繊維(ミルドファイバー)、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスカー等のウイスカー。

・その他：カーボンブラック、マイカ等。

上述の充填剤は単独で、もしくは2種以上が混合して使用される。またこれらの充填剤は必要に応じてプライマー処理、各種のカップリング剤処理等の表面処理を行って添加することも好ましい態様である。

【0018】軟化剤としてはフタル酸ジオクチル(DOP)、セバシン酸ジオクチル(DOS)等のジカルボン酸エステル類、リン酸エステル類等が例示される可塑剤、並びにアロマティック系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイルに分類されるプロセスオイルが例示される。これらの軟化剤のうち可塑剤は主としてNBRやポリウレタンゴム等の極性の高いゴム材料の軟化剤として使用され、プロセスオイルは主として天然ゴムやEPDM等に使用されるが、特に限定されるものではなく、また2種以上を併用してもかまわない。

【0019】上述の充填材、軟化剤等は製品である発泡シール部材に要求される特性に応じて選択され、かつその添加量も調整される。

【0020】本発明のゴム組成物において、ゴム材料を微架橋するために使用される架橋剤は一般的にゴムの架橋に使用される架橋剤は特に限定無く使用可能である。イオウ架橋においてはイオウ、加硫促進剤が使用され、過酸化物架橋においてはジクミルパーオキシド、MEKパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物が使用される。またIIRについてはフェノール樹脂やベンゾキノンオキシム等のオキシム化合物が、CRなどについては酸化亜鉛や酸化マグネシウム等の金属酸化物、チオ尿素等が使用される。

【0021】上記の架橋方法以外に電子線等の放射線を使用して架橋することも可能である。

【0022】シリコン化合物としては上述のようにポリオルガノシロキサン、特にポリジメチルシロキサン、並びにその誘導体が水に分散して使用される。ポリジメチ

ルシロキサン誘導体としては各種のものが知られているが、本発明の目的である熱可塑性エラストマーの発泡体表面に潤滑性を付与できるものであれば特に限定なく使用可能である。

【0023】ポリジメチルシロキサンの誘導体としては別種の重合体単位や官能基を付与したものが例示でき、別種の重合体単位としてはポリオキシエチレン基等のポリオキシアルキレン基等が例示され、官能基としてはアミノ基、水酸基、グリシジル基、ビニル基等が例示される。かかる官能基を利用してポリジメチルシロキサン単位を結合したシリコン化合物も使用可能である。また、市販品の使用も好適であり、トーレ・ダウコーニング・シリコン(株)、東芝シリコン(株)、信越化学工業(株)、日本ユニカー(株)等のメーカーにより供給される。

【0024】なお発泡剤としては水が好適であるが、他の発泡剤を併用することも可能である。このような発泡剤としては、液状炭化水素、液状ケトン化合物、水素化クロロフルオロカーボン等の有機化合物であって、気化により発泡体を形成するもの、炭酸水素ナトリウムのよう

に分解してガスを発生して発泡体を形成する化合物等が例示される。

【0025】本発明の発泡シール部材の製造方法の例を図に基づいて説明する。図1は本発明の発泡シール部材の製造方法に使用する押出機の例である。この押出機1は一般的な熱可塑性樹脂の押出機とほぼ同じ構成を有するものであり、ホッパー3、シリンダー5、ダイ7を備えており、特徴的構成としてシリコン化合物の水分散液を供給する水分散液貯留層10及びポンプ12を備えている。

【0026】熱可塑性エラストマーと必要な添加剤はホッパー3から供給される。熱可塑性エラストマー、及びシリコン化合物水分散液を除く添加剤は予め混練し、マスターバッチとして供給することも好ましい態様である。

【0027】ホッパー3から供給された熱可塑性エラストマーはシリンダーの前半部にて加熱、溶解される。この熔融熱可塑性エラストマーにシリコン化合物水分散液が分散液貯留層10からポンプ12により供給され、加圧下に均一に混練される。水、シリコン化合物まで混練された熱可塑性エラストマーはダイ7より大気中に押し出され、加圧状態から大気圧に開放される結果、水が気化し、熱可塑性エラストマー発泡体が形成される。ダイ7の形状を調整することにより、所望の断面形状を有する発泡シール部材が得られる。

【0028】上記の例において、シリコン化合物はシリンダー内の熔融された熱可塑性エラストマーに供給する必要があり、ポンプの接続位置は、これを考慮して決定される。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【テストピースの作成】

(実施例) 熱可塑性エラストマーとしてサントプレーン101-73(エーイーエスジャパン(株)製)を、またシリコン化合物水分散液としてSH-7036(トーレ・ダウコーニングシリコン(株)製、シリコン化合物濃度=38重量%)を使用した。SH-7036の添加量は、熱可塑性エラストマーに対して4.4wt%である。

10 (比較例) SH-7036に代えて水を3.0%の添加量となるように供給し、実施例1と同様の条件にて比較例1の発泡シートを作成した。なお、評価に際しては、比較例1のサンプルの表面にシリコンオイルを塗布して比較例2の評価サンプルとした。

【0030】IKG社製の押出機にTダイを装着し、下記の条件にて幅30mm、厚さ1mmの連続シート状のテストピースを作成した。

押出機

スクリー直径: 50mm

20 L/D : 30

スクリーの先端(ダイ装着側)より1/3の位置にシリコン化合物水分散液注入口を設置した。

押し出し条件

シリンダー温度: 180℃

スクリー回転数: 50rpm

【0031】【評価】テストピースより100mm×10mmのサイズの評価サンプルを切り出し、表面摩擦係数を測定することによって評価を行った。評価の方法は図2に示した。

30 荷重検出装置: INSTRON 5564

錘 : 300g

引っ張り速度: 100mm/min

温度 : 23℃

湿度 : 65%RH

【0032】【摺動摩耗試験】摺動摩耗試験は図3に示した方法により行い、摩耗試験後、テストピースより100mm×10mmの評価サンプルを切り出し、表面摩擦係数を上記と同じように測定した。摺動摩耗試験は、テストピースを可動台に固定し、断面半径が10mm、厚さ30mmの半円柱状のガラス摩擦子の曲面をテストピースに接触させ、下記の条件にて摺動試験を行った。

ガラス摩擦子にかかる荷重: 1kg

ストローク: 100mm

摺動速度: 60往復/min.

往復回数: 10000回

温度: 室温

【0033】【評価結果】評価結果は表1に示した。

【0034】

【表1】

		実施例	比較例1	比較例2
サンプルの表面処理		なし	なし	あり*)
初 期	静摩擦係数	0.42	0.82	0.37
	動摩擦係数	0.30	0.67	0.25
耐久試験後	静摩擦係数	0.47	**	0.54
	動摩擦係数	0.36	**	0.40

*) シリコンオイル塗布

**) 表面摩耗発生

【0035】表1の結果より、本発明は製造後も耐久試験後も摩擦係数が低く、好適なものであることが分かる。表面にシリコンオイルを塗布しなかったテストピースは摺動試験によって表面に摩耗が発生したので摩擦係数の測定は行わなかった。

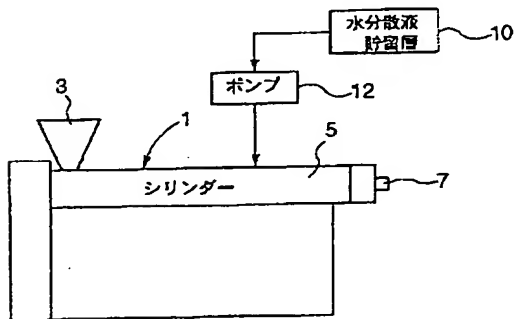
【図面の簡単な説明】

* 【図1】発泡シール部材を作成する押出機の構成を示した図。

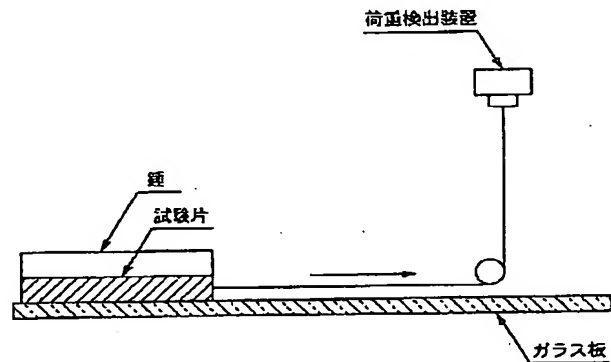
【図2】発泡シール部材の摩擦係数を測定する装置を示した該略図。

20 【図3】発泡シール部材の表面の摺動耐久試験の方法を示した図。

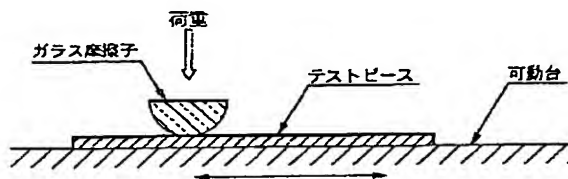
【図1】



【図2】



【図3】



(6)

特開平 1 1 - 1 6 6 0 6 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

F 1 6 J 15/10

B 6 0 R 13/06

// B 6 0 R 13/06

B 6 0 J 5/00

5 0 1 G